

УДК 66.095.112:[674.031.33+674.032.442]

В.Г. Шабалин, М.М. Чемерис, В.В. Коньшин

Шабалин Владимир Григорьевич родился в 1974 г., окончил в 1997 г. Алтайский государственный университет, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет 10 публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



6

Чемерис Михаил Матвеевич родился в 1945 г., окончил в 1968 г. Томский политехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет более 100 научных публикаций в области химии древесины и ее основных компонентов.



Коньшин Вадим Владимирович родился в 1975 г., окончил в 1997 г. Алтайский государственный университет, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры технологии переработки пластмасс и эластомеров Алтайского государственного технического университета. Имеет около 20 печатных работ в области химии древесины и ее основных компонентов.



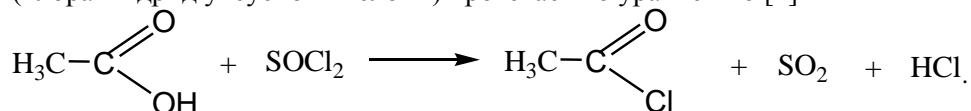
НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИОНИЛХЛОРИДА В СРЕДЕ ТФУК

Установлено, что реакция ацилирования древесины осины и сосны системой уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота протекает в диффузной области.

Ключевые слова: уксусная кислота, тионилхлорид, трифторуксусная кислота, древесина, уравнение Ерофеева–Колмогорова, уравнение Аррениуса.

Известно, что одними из эффективных агентов ацилирования целлюлозосодержащих материалов (древесина, целлюлоза и др.) являются галогенангидриды карбоновых кислот [4]. Однако высокая химическая активность галогенангидридов делает их неустойчивыми (в частности легкогидролизруемыми), что затрудняет проведение органического синтеза.

В связи с этим наши исследования [6, 7] были направлены прежде всего на обработку лигноцеллюлозных материалов такой смесью, в которой галогенангидрид образовывался бы в процессе реакции ацилирования. Примером такой системы может служить смесь уксусная кислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота (ТФУК). Образование галогенангидрида (хлорангидрид уксусной кислоты) протекает по уравнению [2]



В связи с малоизученностью процесса обработки древесины данной смесью представлялось интересным исследовать его кинетику.

Нами были использованы опилки (фракция 0,4 ... 0,75 меш.) осины (*Populus tremula* L.) и сосны (*Pinus silvestris* L.), предварительно проэстрагированные спиртобензольной смесью (1 : 1 по объему) в течение 8 ч и предгидролизированные 0,5 ... 1,0 %-м раствором H_2SO_4 в течение 4 ч. Реакционную смесь готовили путем смешивания уксусной кислоты и тионилхлорида в соотношении 0,025 : 0,050 моль на 1 г древесины, выдерживали 1 ч при температуре 25 °С, затем прибавляли ТФУК (0,17 моль на 1 г древесины), выдерживали еще 15 мин при заданной температуре и термостатировали определенное время. Синтез прерывали добавлением в реакционную смесь воды. О глубине протекающих процессов судили по содержанию связанной уксусной кислоты в продуктах реакции. Содержание ацетильных групп в ацелированной древесине определяли по методике, приведенной в работе [3].

Реакция ацелирования древесины данной системой протекает в гетерогенной среде и является топохимической, поэтому обработку кинетических данных проводили по уравнению Ерофеева–Колмогорова [5]:

$$\ln [-\ln(1 - \alpha)] = n \ln \tau + \ln K,$$

где α – степень превращения;

τ – продолжительность реакции, мин;

K – константа скорости реакции.

Степень превращения представим как

$$\alpha = \frac{D}{I}.$$

Здесь P – содержание связанной уксусной кислоты в момент времени τ , полученное из опыта;

I – теоретически рассчитанное, исходя из среднего содержания ОН-групп в компонентах древесины (целлюлоза и лигнин в предгидролизованной древесине) при условии, что все гидроксильные группы будут проацелированы, максимальное содержание связанной уксусной кислоты.

Проведенные расчеты показали, что для осины $\Pi = 56 \%$, для сосны – 55% .

Результаты исследований представлены в таблице.

В данных условиях реакции наблюдалось линейная зависимость между $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ и $\ln \tau$ (коэффициент корреляции составил $0,982 \dots 0,995$).

По определенным значениям констант скорости реакции была оценена энергия активации процесса ацетилирования древесины уксусной кислотой в присутствии тионилхлорида в среде ТФУК с применением уравнения Аррениуса (см. рисунок):

$$\ln K = \ln B - \frac{E_a}{RT}$$

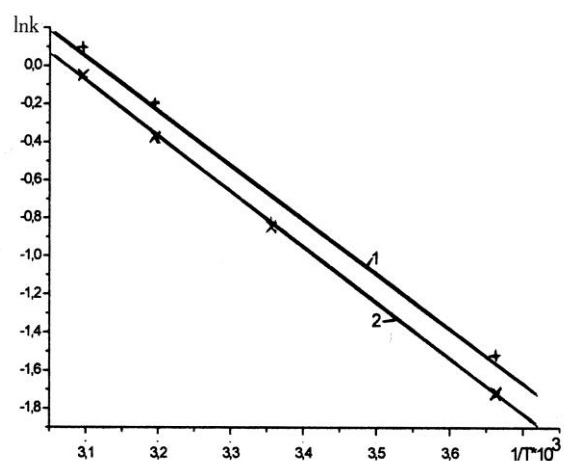
Энергия активации для осины и сосны соответственно составила $(6,2 \pm 1,7)$ и $(5,2 \pm 1,9)$ кДж/моль.

Результаты ацетилирования предгидролизованной древесины (1) и сосны (2) в среде ТФУК в присутствии тионилхлорида

6*

Температура, °С	Продолжительность, мин	Содержание связанной уксусной кислоты, %		Степень превращения		$\ln[-\ln(1-\alpha)]$		Константа скорости реакции, мин ⁻¹	
		1	2	1	2	1	2	1	2
0	1	14,4	11,2	0,26	0,20	-1,21	-1,48	0,22	0,18
	3	21,2	17,6	0,38	0,32	-0,74	-0,95		
	5	24,8	22,1	0,44	0,40	-0,54	-0,67		
	7	32,4	28,2	0,58	0,51	-0,15	-0,33		
25	1	25,7	23,6	0,46	0,43	-0,49	-0,58	0,44	0,43
	3	36,5	32,6	0,65	0,59	0,05	-0,40		
	5	41,9	41,5	0,75	0,75	0,32	0,34		
	7	48,8	43,3	0,87	0,79	0,72	0,44		
40	1	35,6	31,7	0,64	0,58	0,01	-0,15	0,82	0,69
	2	42,1	38,2	0,75	0,69	0,33	0,17		
	3	45,6	42,8	0,81	0,78	0,52	0,41		
	4	49,3	46,2	0,88	0,84	0,75	0,61		
50	1	41,3	37,3	0,74	0,68	0,29	0,12	1,10	0,95
	2	44,6	41,6	0,80	0,76	0,46	0,35		
	3	46,7	46,1	0,83	0,84	0,59	0,60		
	4	50,4	47,6	0,90	0,87	0,84	0,70		

Характерной особенностью исследуемой системы, как свидетельствуют данные таблицы, является довольно быстрое протекание реакции ацетилирования древесины. За первые 7 мин степень



Аррениусовская зависимость процесса ацетилирования древесины осины (1) и сосны (2)

превращения достигает 0,9. При использовании традиционных ацетилирующих агентов, например уксусного ангидрида, указанная степень превращения достигается в течение нескольких часов [8, 9].

Известно, что для ускорения процесса ацетилирования целлюлозы и древесины необходимо проводить предварительную активацию растительного материала [1]. Однако значения энергий активации в данном случае составляет более 50 кДж/моль, т.е. лимитирующей стадией процесса является химическая реакция. Полученные нами результаты свидетельствуют о протекании реакции ацетилирования предгидролизованной древесины осины и сосны смесью уксусная кислота – тионилхлорид – ТФУК в диффузионной области.

Таким образом, изучение кинетики обработки предгидролизованной древесины осины и сосны смесью уксусная кислота – тионилхлорид – ТФУК показывает, что замещение ОН-групп на ацетильные количественно происходит в течение первых 7 мин. Вычисленные по уравнению значения энергий активации свидетельствует о диффузионно-лимитируемом процессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учеб. для вузов. – СПб: СПб ЛТА, 1999. – 628 с.
2. Ким А.М. Органическая химия. – Новосибирск: Сибирское университетское изд-во, 2001. – 814 с.
3. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В.Оболенская, В.П.Щеголев, Г.А. Аким и др. – М.: Лесн. пром-сть, 1965.
4. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974.
6. Шабалин В.Г., Чемерис М.М., Чемерис Н.А. Оптимизация процесса ацилирования древесины системой тионилхлорид – карбоновая кислота – трифторуксусная кислота // 3-й Междунар. симп. «Строение, свойства и качество древесины–2000». – Петрозаводск, 2000. – С. 603–605.
7. Шабалин В.Г., Чемерис М.М., Чемерис Н.А. Взаимодействие древесины с высшими карбоновыми кислотами в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты // 3-й Междунар. симп. «Строение, свойства и качество древесины–2000». – Петрозаводск, 2000. – С. 605–606.
8. Pat. 4804384 USA. Acetylation of lignocellulosic materials / R.M. Rowell et al. – 1989.
9. Rowell R. M., Tillman A.-M., Simonson R. Vapor phase acetylation of southern pine Douglas-fir and aspen wood flakes // J. Wood Chem. and Technol. – 1986. – Vol. 6, N 2. – P. 293–309.

Алтайский государственный
технический университет

Поступила 19.01.04

V.G. Shabalin, M.M. Chemeris, V.V. Konshin

Some Kinetic Regularities of Wood Acylation by Acetic Acid

in Presence of Thionyl Chloride in Trifluoroacetic Acid Medium

It's been found out that reaction of aspen and pine wood acylation by a system of acetic acid - thionyl chloride - trifluoroacetic acid takes place in the diffusion region.
